

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-284600  
(P 2 0 0 2 - 2 8 4 6 0 0 A)  
(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C30B 29/38		C30B 29/38	D 4G077
H01L 21/205		H01L 21/205	5F041
33/00		33/00	C 5F045
H01S 5/323	610	H01S 5/323	610 5F073

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願2001-88294 (P 2001-88294)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001. 3. 26)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 柴田 真佐知

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(74) 代理人 100068021

弁理士 絹谷 信雄

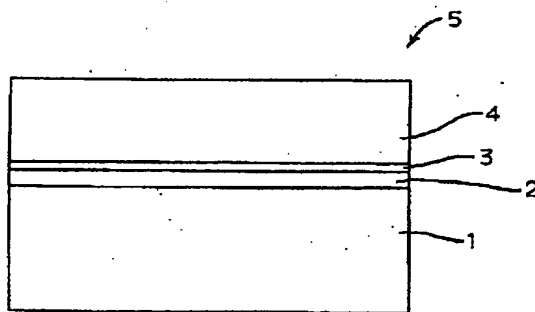
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム結晶基板の製造方法及び窒化ガリウム結晶基板

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法で、低欠陥密度で不純物汚染の少ない窒化ガリウム結晶基板の製造方法及び窒化ガリウム結晶基板を提供する。

【解決手段】 単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板1上に金属膜2を堆積させ、金属膜2の上に窒化ガリウム膜4を堆積させた積層基板5を形成することにより、成長後の窒化ガリウム膜4と出発基板1との剥離が容易になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、該金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、該窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から上記出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたことを特徴とする窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項2】 単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、該金属膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、該選択成長領域を始点として該選択成長領域及び上記マスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、該窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から上記出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたことを特徴とする窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項3】 単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、該金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、該窒化ガリウム膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、該選択成長領域を始点として該選択成長領域及び上記マスク領域の上に再度窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、該窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板から上記出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたことを特徴とする窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項4】 単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に、パターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、該選択成長領域を始点として該選択成長領域及び上記マスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、該窒化ガリウム膜上に金属膜を形成する工程と、該金属膜上に再度窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、該窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板から上記出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたことを特徴とする窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項5】 上記出発基板として、請求項1から4のいずれかに記載の方法で得られる自立した窒化ガリウム結晶基板を用いることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項6】 上記金属膜がC軸に配向した金属膜である請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項7】 上記金属膜としてアルミニウム、金、銀、銅、白金、鉄、ニッケル、チタン、ジルコニウム、ハフニウムのうちのいずれかまたは、それらのいずれかを含む合金を用いる請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項8】 上記金属膜の厚さを10~1000nmの範囲内とする請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項9】 上記堆積させる窒化ガリウムの厚さを50μm以上とする請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項10】 上記金属膜の上に窒化アルミニウムを堆積させ、該窒化アルミニウムの上に窒化ガリウムを堆積させる請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項11】 上記窒化ガリウムを堆積する工程の一部又は全部がHVPE法による請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項12】 上記出発基板を除去する工程が、金属膜で窒化ガリウム膜と基板とを剥離させる工程である請求項1から5のいずれかに記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項13】 上記金属膜をエッチングすることにより、窒化ガリウム膜と出発基板とを剥離させる請求項12に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項14】 請求項1から13のいずれかに記載の製造方法により得られる自立した窒化ガリウム結晶基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム結晶基板の製造方法及び窒化ガリウム結晶基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)等のGaN系化合物半導体は、青色発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)用材料として、脚光を浴びている。さらに、GaN系化合物半導体は、光素子以外にも耐熱性や耐環境性が良いため、この特長を活かした電子デバイス用素子の開発も行われている。

【0003】GaN系化合物半導体は、バルク結晶成長が難しく、実用に耐えるGaNの基板は未だ得られていない。現在広く実用化されているGaN成長用の基板はサファイアであり、単結晶サファイア基板の上に有機金属気相成長法(MOVPE法)等でGaNをエピタキシャル成長させる方法が一般的である。

【0004】ところで、サファイア基板は、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>と格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>を成長させたのでは、単結晶膜を成長させることができない。このため、サファイア基板上に一旦低温でAlNやGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>のバッファ層を成長させ、この低温成長バッファ層で格子の歪みを緩和させ、そのバッファ層の上にGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>を成長させる方法が開示されている（特開昭63-188983号公報参照）。

【0005】しかし、この低温成長バッファ層を用いたGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の成長でも基板と結晶の格子とのずれは生じてしまい、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>は無数の欠陥を有している。この欠陥は、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>系LEDを製造する上で障害となることが予想される。また、サファイア基板とGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>との線膨張係数差からエピ成長後の基板に反りが発生し、最悪の場合、割れてしまうという問題もある。

【0006】このようなことから、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>バルク基板の開発が切に望まれている。

【0007】また、大型バルクGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>結晶の成長は非常に難しいが、最近になって、HVPE法等の方法でGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の厚い膜を基板上にヘテロエピタキシャル成長させ、その後基板を除去してGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の自立基板を得る方法が提案された。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、サファイア基板上に成長したGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>をエッチングで分離する技術は、現在のところ開発されていない。サファイア基板を研磨で機械的に除去する方法も試みられているが、研磨の過程で基板の反りが増加し、基板が割れてしまう率が高く、実用化には至っていない。

【0009】ここで、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38(1999) Pt. 2, No. 3Aには、サファイア基板上にHVPE法でGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>を厚く成長させた後、レーザパルス照射してGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>膜だけを剝離させる方法が報告されている。しかし、このような方法でも基板にクラックが入りやすい。

【0010】また、除去しやすい基板を用いる方法として、GaAs基板上にHVPE法でGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>を厚く成長させ、その後GaAs基板をエッチングで除去する方法（特開2000-12900号公報参照）が開示されている。この方法を用いれば、比較的高歩留りで大型のGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>基板を得ることができるが、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>結晶成長中にGaAs基板が分解してしまい、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>中にAsが不純物として混入してしまうという問題がある。

【0011】エピタキシャル成長Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の欠陥密度低減には、パターンニングされたマスクを用いた選択成長が有効であり、特開平10-312971号公報等に技術が開示されているが、基板を容易に剝離する技術が無かったため、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>自立基板の製造に有効に活用されていない。

【0012】そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、簡便な方法で、低欠陥密度で不純物汚染の少ない窒

化ガリウム結晶基板の製造方法及び窒化ガリウム結晶基板を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、この金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたものである。

【0014】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、この金属膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたものである。

【0015】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、この金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、窒化ガリウム膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に再度窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたものである。

【0016】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に、パターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜上に金属膜を形成する工程と、この金属膜上に再度窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板から出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを備えたものである。

【0017】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、この金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを有してもよい。

【0018】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、この金属膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを有してもよい。

【0019】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上に金属膜を堆積させる工程と、この金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に再度窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを有してもよい。

【0020】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成する工程と、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜上に金属膜を形成する工程と、この金属膜上に再度窒化ガリウム膜を堆積させる工程と、この窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板から上記した出発基板を除去し、自立した窒化ガリウムの結晶基板を得る工程とを有してもよい。

【0021】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、金属膜がC軸に配向した金属膜であるのが好ましい。

【0022】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、金属膜としてアルミニウム、金、銀、銅、白金、鉄、ニッケル、チタン、ジルコニウム、ハフニウムのうちのいずれかまたは、それらのいずれかを含む合金を用いるのが好ましい。

【0023】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、金属膜の厚さを10~1000nmの範囲内とするのが好ましい。

【0024】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、堆積させる窒化ガリウムの厚さを50μm以上とするのが好ましい。

【0025】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、金属膜の上に窒化アルミニウムを堆積させ、窒化アルミニウムの上に窒化ガリウムを堆積させてもよい。

【0026】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、窒化ガリウムを堆積する工程の一部又は全部がHVPE法によるのが好ましい。

【0027】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、出発基板を除去する工程が、金属膜で窒化ガリウム膜と基板とを剥離させる工程であるのが好ましい。

【0028】上記構成に加え本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法は、金属膜をエッチングすることにより、窒化ガリウム膜と出発基板とを剥離させるのが好ましい。

【0029】本発明によれば、単結晶のサファイア基板、サファイア基板上に単結晶の窒化ガリウム膜を成長させた基板、単結晶の半導体結晶基板のいずれかからなる出発基板上に金属膜を堆積させ、金属膜の上に窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板を形成することにより、成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になる。

【0030】また、金属膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成し、選択成長領域を始点として選択成長領域及びマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板から出発基板を形成しても成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になる。

【0031】さらに、金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させ、窒化ガリウム膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成し、選択成長領域を始点として選択成長領域及びマスク領域の上に再度窒化ガリウム膜を堆積させて積層基板を形成しても成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になる。

【0032】またさらに、出発基板上に、パターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成し、選択成長領域を始点として選択成長領域及びマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させ、窒化ガリウム膜上に金属膜を形成し、金属膜上に再度窒化ガリウム膜を堆積させて積層基板を形成しても成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になる。

【0033】特に、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上に金属膜を堆積させ、この金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させ、この窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板を形成することにより成長後の窒化ガリウ

ム単結晶と出発基板との剥離が容易になるだけでなく、結晶欠陥がより少なくなる。

【0034】特に、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上に金属膜を堆積させ、この金属膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成させ、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させ、この窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板を形成することにより成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になるだけでなく、結晶欠陥がより少なくなる。

【0035】特に、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上に金属膜を堆積させ、この金属膜上に窒化ガリウム膜を堆積させ、この窒化ガリウム膜上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成させ、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に再度窒化ガリウム膜を堆積させ、この窒化ガリウム膜を再度堆積させた積層基板を形成することにより成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になるだけでなく、結晶欠陥がより少なくなる。

【0036】特に、自立した窒化ガリウム結晶基板からなる出発基板上にパターンニングされたマスク材料からなるマスク領域及び窒化ガリウムの選択成長領域を形成させ、この選択成長領域を始点としてこの選択成長領域及び上記したマスク領域の上に窒化ガリウム膜を堆積させ、この窒化ガリウム膜上に金属膜を形成させ、この金属膜上に再度窒化ガリウム膜を堆積させた積層基板を形成することにより成長後の窒化ガリウム単結晶と出発基板との剥離が容易になるだけでなく、結晶欠陥がより少なくなる。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳述する。

【0038】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法の特徴は、単結晶サファイア基板、単結晶窒化ガリウム膜を成長させた基板若しくは単結晶半導体基板を出発基板とし、この出発基板上に、後工程で除去が容易な金属膜を堆積させ、この金属膜の上にさらに窒化ガリウム膜を堆積させることにある。本発明の製造方法で利用できる金属膜には以下のことが要求される。

【0039】(1) 金属膜上に単結晶窒化ガリウムをエピタキシャル成長させるためには、金属膜は少なくともC軸配向している必要がある(サファイア窒化ガリウムのC面やA面上にはある種の立方晶系金属の(111)面に配向した膜や六方晶系金属の(0001)面に配向した膜を成長させることができる。また、シリコンやガリウム砒素等の立方晶系単結晶の(111)面上にも同様の配向膜を成長させることができる)。

【0040】(2) 窒化ガリウムを成長させることのでき

る温度(500℃以上)において、融解したり、サファイア基板や窒化ガリウム、成長雰囲気のアモニアガスや水素ガスと反応してC軸配向性が乱れたりしないこと。

【0041】(3) 窒化ガリウムを侵さない酸やアルカリ等と反応し、容易に窒化ガリウムを基板から剥離できること。

【0042】上述した条件(1)～(3)を満たすことのできる金属としてはアルミニウム、金、銀、銅、白金、ニッケル、チタン、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。これらの金属膜を用いることにより、基板と窒化ガリウム膜との格子定数差や特に熱膨張係数差に起因する歪みを緩和し、成長する窒化ガリウムの欠陥密度を低減すると同時に反りの少ない窒化ガリウム基板を製造することができる。

【0043】次に金属膜を堆積させる方法は、蒸着法やスパッタ法、各種CVD法等が利用できる。金属膜は、その表面が平坦で、かつ基板表面全面を覆っていることが望ましいが、微小な穴があっても、その上に成長する窒化ガリウムは、穴を覆って成長させることができる。

【0044】選択成長に用いられるマスクの材質は、その上に窒化ガリウムの結晶が成長しにくい材質であればよく、例えば $\text{SiO}_2$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等が挙げられる。

【0045】以下、具体的な数値を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】

【実施例】(実施例1) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアC面基板上に、金属膜としてのアルミニウムの膜を0.1μmの厚さに蒸着させた。アルミニウム膜を蒸着した基板のX線回折測定を行ったところ、サファイアの(0001)面と共に、アルミニウムの(111)面に相当する回折ピークも観察され、アルミニウム膜がC軸配向していることが確認できた。

【0047】この基板をMOCVD炉(有機金属気相成長炉、図示せず。)内に入れ、水素雰囲気中で650℃で30分加熱し、表面のクリーニングを行うと同時にアルミニウムの配向度を向上させた。これに続き、同一炉内でTMA(トリメチルアルミニウム)とアンモニアとを原料として650℃でアルミニウム膜の表面に窒化アルミニウム膜を0.1μmの厚さに成長させた。さらに、基板温度を1050℃まで上げ、TMG(トリメチルガリウム)とアンモニアとを原料として窒化ガリウム膜を1μmの厚さに成長させた。

【0048】この基板をHVPE炉内に移し、基板表面に窒化ガリウムを300μmの厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80μm/hである。

【0049】このようにして得られた積層基板としての

窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の断面構造図を図1に示す。

【0050】図1は本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の一実施例を示す断面図である。

【0051】同図において、1は出発基板としての単結晶サファイアC面基板、2は金属膜としてのC軸配向性金属膜、3は窒化アルミニウム膜、4は窒化ガリウム膜をそれぞれ示す。

【0052】HVPE炉から取り出した積層基板5を塩酸と過酸化水素水との混合液中に浸漬したところ、アルミニウムの膜が選択的にエッチングされ、窒化ガリウム膜4が単結晶C面サファイア基板1から剥がれた。窒化ガリウム膜4の一方の面(図では下面)には、窒化アルミニウムの薄層が付着していたので、この薄層をダイヤモンド砥粒を含む研磨液を用いて研磨して除去した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0053】得られた窒化ガリウム単結晶基板の反りを測定したところ、その反りの曲率半径は約4mと、非常に平坦であることが確認できた。また、得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $2 \times 10^5$  個/cm<sup>2</sup>と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例2) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアC面基板をMOCVD炉内に入れ、TMGとアンモニアとを原料として、600℃で窒化ガリウム膜を50nmの厚さに成長させた後、基板温度を1050℃に上げて、窒化ガリウム膜を1μmの厚さに成長させた。

【0054】この基板上に、金属膜としての金の膜を0.1μmの厚さに蒸着させ、X線回折測定を行ったところ、金膜の(111)面に相当する回折ピークが観察され、金膜がC軸配向した膜になっていることが確認された。

【0055】この基板を再度MOCVD炉に入れ、TMAとアンモニアとを原料として、基板温度を850℃にして窒化アルミニウム膜を0.1μmの厚さに成長させ、さらに基板温度を1050℃に上げて原料をTMGとアンモニアとに切替え、窒化ガリウムを2μmの厚さに成長させた。

【0056】次に、この基板をHVPE炉内に移し、基板表面に窒化ガリウムを300μmの厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80μm/hである。

【0057】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩程浸漬し、金膜を溶解除去することにより、サファイア基板と窒化ガリウム膜とを分離することができた。このようにして窒化ガリウム単結晶の自立基板が得

られた。得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $4 \times 10^5$  個/cm<sup>2</sup>と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例3) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアC面基板上に、スパッタ法で金属膜としての銀の膜を200nmの厚さに堆積させた。この基板をMOCVD炉内に入れ、TMGとアンモニアとを原料として、基板温度を600℃として、銀膜の表面に窒化ガリウム膜を50nmの厚さに成長させた。さらに、基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として窒化ガリウム膜を1μmの厚さに成長させた。

【0058】この基板をHVPE炉内に移し、基板表面に窒化ガリウムを300μmの厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80μm/hである。

【0059】HVPE炉から取り出した積層基板を熱硫酸に浸漬し、銀膜を溶解除去することにより、サファイア基板と窒化ガリウム膜とを分離した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0060】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $9 \times 10^4$  個/cm<sup>2</sup>と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例4) 実施例2に示した方法と同様の方法を用いて、出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアのC面基板上に、MOCVD法で窒化ガリウム単結晶を1μmの厚さに成長させた。この基板の上に金属膜としてのニッケル膜を0.1μmの厚さに蒸着させた後、MOCVD炉内に入れ、水素雰囲気中1200℃で30分加熱し、基板表面のクリーニングを行った。これに続き、同一炉内でTMAとアンモニアとを原料として、1060℃の温度で基板上に窒化アルミニウム膜を0.1μmの厚さに成長させ、次に原料をTMGとアンモニアとに切換えて同一炉内で基板上に窒化ガリウム膜を1μmの厚さに成長させた。

【0061】この基板をHVPE炉内に移し、基板表面に窒化ガリウムを300μmの厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1060℃で、成長速度が85μm/hである。成長中は、ジクロロシランをドーパントガスとして流し、窒化ガリウム結晶中にシリコンをドーピングした。

【0062】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩程浸漬し、ニッケル膜を溶解除去することにより、サファイア基板と窒化ガリウム膜とを分離した。そ

の結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0063】得られた窒化ガリウム単結晶基板のキャリア濃度をPauw法により測定したところ、 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。このようにして、高キャリアのn型窒化ガリウム単結晶基板が得られたことを確認した。

【0064】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $6 \times 10^5 \text{ 個/cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られたことを確認した。

(実施例5) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアC面基板上に、金属膜としてのチタンを0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに蒸着し、その基板の上に酸化防止のために金を10~20nmの厚さに蒸着した。

【0065】この基板をMBE炉(分子線結晶成長炉)内に入れ、700℃で基板上に窒化ガリウム膜を0.5 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。この基板をHVPE炉内に移し、アンモニアと塩化ガリウムとを原料として、さらに基板上に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m/h}$ である。

【0066】HVPE炉から取り出した積層基板を弗化水素酸と硝酸との混合液中に浸漬したところ、チタン層が選択的にエッチングされ、窒化ガリウム膜がサファイア基板から剥がれた。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0067】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $2 \times 10^5 \text{ 個/cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

【0068】得られた高い窒化ガリウム単結晶の自立基板は、そのままの状態では成長時に導入された熱歪みにより大きく反っており、その曲率半径は70cm程度あった。この基板を、平滑なセラミック定盤(図示せず)の間に挟み、1000℃、2時間の歪み取りアニールを施したところ、曲率半径約5mにまで反りを低減することができた。

(実施例6) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)のシリコン(111)基板上に、金属膜としての銅の膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに蒸着させた。この基板をMOCVD炉内に入れ、水素雰囲気中800℃で30分加熱し、基板表面のクリーニングを行うと同時に配向度を向上させた。これに続き、同一炉内でTMAとアンモニアとを原料として800℃で銅の表面に窒化アルミニウム膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。さらに、基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として、窒化ガリウム膜を1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

【0069】この基板をHVPE炉内に移し、基板表面に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料はアンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m/h}$ である。

【0070】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩程浸漬し、シリコン基板と銅膜とを完全に溶解除去した。窒化ガリウム層の一方の面には窒化アルミニウムの薄層が付着していたので、この薄層をダイヤモンド砥粒を含む研磨液を用いて研磨し、除去した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0071】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $2 \times 10^4 \text{ 個/cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例7) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)のシリコン(111)基板をMOCVD炉内に入れ、水素雰囲気中400℃で、TMAを流して、シリコン表面に金属膜としてのアルミニウムの膜を0.2 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。引き続き、同一炉内で基板温度を600℃に上げ、TMGとアンモニアとを原料として、アルミニウム膜の表面に窒化ガリウム膜を0.01 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。さらに基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として窒化ガリウム膜を2 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

【0072】この基板をHVPE炉に移し、基板表面に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m/h}$ である。

【0073】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩程浸漬し、シリコン基板とアルミニウム膜とを完全に溶解除去した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0074】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $4 \times 10^4 \text{ 個/cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例8) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)のシリコン(111)基板をMOCVD炉内に入れ、水素雰囲気中で基板温度を400℃として、TMAを流して、シリコン基板表面に金属膜としてのアルミニウムの膜を0.2 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。引き続き、同一炉内で基板温度を600℃に上げ、TMAとアンモニアとを原料として、アルミニウム膜の表面に窒化アルミニウム膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。さらに、基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として、基板上に窒化ガリウム膜を1 $\mu\text{m}$

の厚さに成長させた。

【0075】この基板をHVPE炉に移し、基板表面に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。

【0076】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩程浸漬し、シリコン基板とアルミニウム膜とを完全に溶解除去した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0077】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $5 \times 10^4$  個/ $\text{cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例9) 出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)のシリコン(111)基板上に、金属膜としての銀の膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに蒸着させた。この基板をMOCVD炉内に入れ、水素雰囲気中650℃で30分加熱し、基板表面のクリーニングを行うと同時に配向度を向上させた。これに続き、同一炉内でTMAとアンモニアとを原料として、650℃で銀膜の表面に窒化アルミニウム膜を0.02 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。さらに基板温度を1050℃にまで上げ、TMAとアンモニアとを原料として、窒化アルミニウム膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させ、次に原料をTMGとアンモニアとに切り替えて、窒化ガリウム膜を1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

【0078】この基板をHVPE炉内に移し、表面に窒化ガリウムを400 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料はアンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。

【0079】HVPE炉から取り出した積層基板を硝酸に一晩程浸漬し、銀膜を完全に溶解除去した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0080】得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $1 \times 10^6$  個/ $\text{cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例10) 表面が(111)面となっている、直径50.8mm(約2インチ)のSOI(Silicon Insulator)基板を出発基板としてMBE装置(図示せず。)に入れ、基板温度を400℃にし、その基板の上に金属膜としてのアルミニウムの膜を50nmの厚さに堆積させた後、同一炉内にプラズマでクラッキングした窒素を導入し、アルミニウム膜の表面だけを窒化させた。

【0081】この基板をHVPE炉内に入れ、表面に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用

いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。

【0082】このようにして得られた積層基板を塩酸と過酸化水素水との混合液中に浸漬したところ、アルミニウム膜が優先的にエッチングされ、窒化ガリウム層がSOI基板から剥がれた。得られた窒化ガリウム単結晶基板の反りを測定したところ、基板の反りの曲率半径は約4mと、非常に平坦な基板が得られていることを確認した。

(実施例11) 出発基板としての直径76.2mm(約3インチ)のシリコン(111)基板上に、スパッタ装置(図示せず。)を用いて金属膜としてのアルミニウムの膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。この基板をHVPE炉内に入れ、アンモニア雰囲気中600℃で10分加熱し、アルミニウム膜の表面だけを窒化させ、引き続いて、窒化ガリウムを350 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料はアンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。成長中はジクロロシランをドーパントガスとして流し、窒化ガリウム結晶中にシリコンをドーピングした。

【0083】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩浸漬し、シリコン基板とアルミニウム膜とを完全に溶解除去したところ、窒化ガリウム単結晶の自立基板が得られた。

【0084】得られた窒化ガリウム単結晶基板のキャリア濃度を測定したところ $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。このようにして、高キャリア濃度のn型窒化ガリウム単結晶基板が得られたことを確認した。

(実施例12) 実施例2に示した方法により得られた直径50.8mm(約2インチ)の単結晶窒化ガリウム基板を出発基板として用い、この単結晶窒化ガリウム基板上に、金属膜としての金の膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに蒸着させたものをMOCVD炉内に入れ、TMAとアンモニアとを原料とし、基板温度を850℃とし、基板上に窒化アルミニウム膜を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させ、さらに基板温度を1050℃に加熱し、原料をTMG及びアンモニアに切替えて基板上に窒化ガリウムを2 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

【0085】次に、この基板をHVPE炉内に移し、表面に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。

【0086】HVPE炉から取り出した積層基板を王水に一晩浸漬し、金膜を溶解除去することにより、下地の窒化ガリウム基板と厚膜エピタキシャル成長させた窒化ガリウム膜とを分離することができた。このようにして新たに得られた窒化ガリウム単結晶基板の表面を原子間



力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $1 \times 10^5$  個/ $\text{cm}^2$  と、ピットの数 は下地基板より少なく、本発明の方法を繰り返し適用することで、より結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られることを確認した。

(実施例13) 図2は本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の他の実施例を示す断面図である。以下、図1に示した実施例と同様の部材には共通の符号を用いた。

【0087】出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアC面基板1上に、金属膜としての金の膜2を300nmの厚さに蒸着させた。この基板上に、熱CVD法により $\text{SiO}_2$ 膜6を0.5 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させ、フォトリソグラフィ工程により、 $\text{SiO}_2$ 膜に<11-20>と平行にストライプ状の窓を開け、金膜2を露出させた。窓の幅は約3 $\mu\text{m}$ で、マスクの幅は約7 $\mu\text{m}$ である。この基板をMOCVD炉内に入れ、TMAとアンモニアとを原料として、基板温度を800℃として、金膜2の表面に窒化アルミニウム膜3を100nmの厚さに成長させた。さらに、基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として、基板上に窒化ガリウム膜4を1 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。窒化ガリウムは、はじめ窓部に選択的に成長し、マスク6の窓が埋まるとマスク上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を有する窒化ガリウム膜となった。

【0088】この基板をHVPE炉内に移し、さらに基板表面に窒化ガリウムを300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料はアンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。成長終了後図2に示す積層基板7が得られた。

【0089】HVPE炉から取り出した積層基板7を王水に浸漬し、金膜2を溶解除去することにより、単結晶サファイアC面基板1と窒化ガリウム膜4とを分離し、窒化ガリウム膜4の基板1側の面に埋め込まれていた $\text{SiO}_2$ マスク6をダイヤモンド砥粒を用いた機械研磨で除去した。その結果、窒化ガリウム単結晶の自立基板4が得られた。

【0090】得られた窒化ガリウム単結晶基板4の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $1 \times 10^4$  個/ $\text{cm}^2$  と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例14) 図3は本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の他の実施例を示す断面図である。

【0091】出発基板としての直径50.8mm(約2インチ)の単結晶サファイアC面基板1上に、スパッタ法で金属膜としての銀の膜2を200nmの厚さに堆積

させた。この基板をMOCVD炉内に入れ、TMAとアンモニアとを原料として、基板温度を800℃として、銀膜2の表面に窒化アルミニウム膜3を150nmの厚さに成長させ、続いて基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として、基板上に窒化ガリウム膜を厚さ1 $\mu\text{m}$ に成長させた。この基板上に、PCVD法で $\text{SiO}_2$ 膜6を0.6 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させ、フォトリソグラフィ工程により、 $\text{SiO}_2$ 膜に<1-100>と平行にストライプ状の窓を形成してマスク6とし、窒化ガリウム膜を堆積させた。窓の幅は約2 $\mu\text{m}$ で、マスクの幅は約8 $\mu\text{m}$ である。この基板をHVPE炉内に移し、表面に窒化ガリウム4を300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が100 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。成長終了後図3に示す積層基板8が得られた。

【0092】HVPE炉から取り出した積層基板8を熱硫酸に浸漬し、銀膜2を溶解除去することにより、単結晶サファイアC面基板1と窒化ガリウム膜4とを分離した。その結果、窒化ガリウム単結晶4の自立基板が得られた。得られた窒化ガリウム単結晶基板4の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $2 \times 10^4$  個/ $\text{cm}^2$  と、非常に少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板が得られていることを確認した。

(実施例15) 図4は本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の他の実施例を示す断面図である。

【0093】実施例2に示した方法により得られた直径50.8mm(約2インチ)の単結晶窒化ガリウム基板4を出発基板とし、この単結晶窒化ガリウム基板4上に、熱CVD法により $\text{SiO}_2$ 膜31を0.5 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積し、フォトリソグラフィ工程により、 $\text{SiO}_2$ 膜31に<11-20>と平行にストライプ状の窓32を形成してマスクとし、窒化ガリウム基板表面を露出させた。窓32の幅は約3 $\mu\text{m}$ 、 $\text{SiO}_2$ 膜31からなるマスクの幅は約7 $\mu\text{m}$ である。

【0094】この基板をMOCVD炉内に入れて、基板温度を1050℃にまで上げ、TMGとアンモニアとを原料として窒化ガリウム膜33を2 $\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。窒化ガリウムは、はじめ窓32に選択的に成長し、マスクの窓が埋まると、マスク上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を有する窒化ガリウム膜33となった。この基板上に金属膜としての金膜34を0.1 $\mu\text{m}$ の厚さに蒸着させた後、基板をHVPE炉内に入れ、基板表面に窒化ガリウム35を300 $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させた。成長に用いた原料は、アンモニア及び塩化ガリウムである。成長条件は、圧力が常圧で、基板温度が1050℃で、成長速度が80 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。成長終了後、積層基板9が得られた。

【0095】HVPE炉から取り出した積層基板9を王水に一晩浸漬し、金膜34を溶解除去することにより、下地の窒化ガリウムエピタキシャル成長基板4とHVPE法でエピタキシャル成長させた窒化ガリウム膜35とを分離することができた。このようにして得られた窒化ガリウム単結晶基板35の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $1 \times 10^5$  個/cm<sup>2</sup>と、少なく、結晶性の高い窒化ガリウム単結晶基板35が得られていることを確認した。

(実施例16) 実施例15に示した方法で得られたn型窒化ガリウムの単結晶自立基板35上に、Siドーブ ( $n=5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) n型Ga<sub>0.97</sub>N<sub>0.03</sub>バッファ層 (厚さ約2.0 μm) 10、Siドーブ ( $n=5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) n型Al<sub>0.97</sub>Ga<sub>0.03</sub>Nクラッド層 (厚さ約1.0 μm) 11、Siドーブ ( $n=1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) n型Ga<sub>0.97</sub>N<sub>0.03</sub>SCH層 (厚さ約0.1 μm) 12、Siドーブ (またはアンドープ) In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N多重量子井戸層 (30オングストローム/50オングストローム×3) 13、Mgドーブ ( $p=2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) p型Al<sub>0.97</sub>Ga<sub>0.03</sub>Nオーバーフロー防止層 (厚さ約0.02 μm) 14、Mgドーブ ( $p=2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) p型Ga<sub>0.97</sub>N光閉込め層 (厚さ約0.1 μm) 15、Mgドーブ ( $p=2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) p型Al<sub>0.97</sub>Ga<sub>0.03</sub>Nクラッド層 (厚さ約0.5 μm) 16及びMgドーブ ( $p=2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) p型Ga<sub>0.97</sub>Nコンタクト層 (厚さ約0.05 μm) 17を順次形成したLD構造基板を作製した。

【0096】その後、図5に示すようにLD構造基板のp側にドライエッチングを施して幅約4 μm、深さ約0.4 μmのリッジ構造を作製し、電流狭窄を行った。さらに、リッジの上部にNi/Au電極を形成し、p型オーミック電極18とした。LD構造基板の自立Ga<sub>0.97</sub>N基板側にはTi/Al電極を全面に形成し、n型オーミック電極19とした。さらに両端面にTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>からなる高反射コーティング膜 (図示せず。) を施した。素子20の素子長は500 μmとした。この素子20に通電すると閾値電流密度4.5 kA/cm<sup>2</sup>、閾値電圧5.5 Vで室温連続発振した。また、結晶欠陥が低減されているため素子20の寿命は25℃、30 mW駆動時において、5000時間と良好な特性を有していた。さらに、本発明による自立基板を用いると、基板の反りが低減されているため、プロセス時の歩留りが大幅に改善され、80%以上の素子で良好な特性が得られた。

【0097】尚、図5は本発明の窒化ガリウム結晶基板を用いた発光素子の一実施例を示す断面図である。

【0098】次に最適条件について述べる。

【0099】基板上に成長させる金属膜の厚さは、10～1000 nmの範囲内であることが望ましい。これは金属膜の厚さが10 nmよりも薄くなると、金属膜が基

板全面を覆うことが難しくなり、その上に成長する窒化ガリウム結晶の核発生が不均一になって、窒化ガリウム膜の結晶性が劣化するためである。また、金属膜の厚さが1000 nmよりも厚くなると、金属膜の配向性が乱れて、金属膜の上に成長する窒化ガリウム膜の結晶性が劣化するためである。金属膜の厚さが10 nmよりも薄くなると、基板と窒化ガリウム層との剥離が難しくなる。

【0100】金属膜上に成長する窒化ガリウム膜の厚さは、50 μm以上であることが望ましい。これは、基板を除去した後、窒化ガリウム膜を自立基板として用いる場合に、その窒化ガリウム膜の厚さが50 μmよりも薄いと、機械的強度が不足して割れやすくなり、反り等の変形を来しやすくなるためである。

【0101】ここで、金属膜を緩衝層として用いることで、基板と窒化ガリウムとの格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪みは大幅に緩和することが可能であるが、窒化ガリウム中の欠陥密度を低減するためには、基板は、窒化ガリウムと格子定数、熱膨張係数が近いものほど好ましい。したがって、本発明により得られた窒化ガリウム自立基板を基板として用いて、再度本発明を実施することにより、より欠陥密度の低い窒化ガリウム自立基板を得ることができるようになる。

【0102】また、金属膜として、アルミニウムを用いる場合、アルミニウム膜上に、最初に成長される窒化物結晶は、660℃以下の温度で成長されるのが望ましい。これは、660℃以上の温度に加熱すると、アルミニウムが溶解し、配向性が乱れ、その上に成長する窒化物膜が単結晶にならなくなってしまうからである。一旦、金属アルミニウム膜上に、窒化物膜が堆積されると、アルミニウム膜が融解しても、その上に成長する窒化ガリウム膜の結晶性が乱れることはなくなる。同様の理由により、金属膜上に最初に成長される窒化物結晶の成長温度は、当該金属の融点以下の温度で成長されることが望ましい。

【0103】窒化ガリウム膜の成長方法は、HVPE法 (ハイドライド気相成長法) を用いるのが望ましい。これは、結晶成長速度が速く、厚膜を得るのが容易なためであるが、MOCVD法 (有機金属気相成長法) 等の他の方法によってもよい。また、窒化ガリウム膜を途中までMOCVD法で成長させ、その後、HVPE法で窒化ガリウム膜を厚く成長させるなど、複数の成長法を組み合わせてもよい。

【0104】なお、上述した実施例では単結晶サファイアC面基板又はシリコン (111) 基板を用いた場合で説明したが、単結晶炭化珪素のC面基板や多結晶炭化珪素のC軸配向基板を用いてもよい。単結晶半導体基板には、Si以外に、Ge、GaAs、GaP、InP等を用いてもよい。金属膜上に成長させる窒化ガリウムの代わりに窒化アルミニウムガリウムや窒化ガリウムインジ

ウム等の3元混晶の単結晶自立基板を作製してもよい。  
Mg等をドーピングしたp型窒化ガリウム基板の作製にも応用できる。単体の金属膜の代わりに、NiAl、NiGa、CoAl、CoGa等の合金膜を用いてもよい。金属膜表面に、サーファクタント効果を有するSi等の元素を吸着させてから窒化ガリウム膜を成長させ、欠陥密度をより低減させてもよい。マスクを用いた選択成長に関し、ストライプ状の窓の代わりに点状の窓や市松模様の窓等を用いてもよい。金属膜自体にパターンニングを施し、その金属膜の上に選択的に窒化ガリウムを成長させて、窒化ガリウム中の欠陥密度を低減させてもよい。

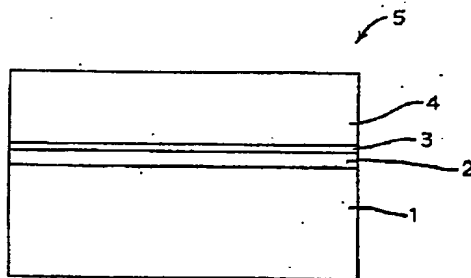
【0105】本発明の窒化ガリウム結晶基板は、窒化ガリウム系デバイス用の基板として用いることができる。特に、レーザダイオード用の基板として用いることにより、欠陥密度の低い良質な窒化ガリウム系結晶が得られるので、信頼性の高いレーザダイオードが得られる。

【0106】以上において本発明によれば、

- (1) 基板の除去が容易に行えるため、大口径で、形の整った窒化ガリウム単結晶の自立基板を容易に得ることができる。
- (2) 基板の除去が容易に行えるため、クラックや傷の無い窒化ガリウム単結晶の自立基板を容易に得ることができる。
- (3) サファイア基板と窒化ガリウム膜との格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪みを、金属膜が緩和するため、欠陥密度が低く、結晶品質のよい窒化ガリウム単結晶の自立基板を得ることができる。
- (4) 環境に優しい材料、方法で窒化ガリウム単結晶の自立基板を得ることができる。
- (5) 欠陥密度が低く、結晶品質のよい窒化ガリウム単結晶の自立基板上に高出力かつ長寿命な発光素子を作製することができる。

【0107】

【図1】



【発明の効果】以上要するに本発明によれば、次のような優れた効果を発揮する。

【0108】簡便な方法で、低欠陥密度で不純物汚染の少ない窒化ガリウム結晶基板の製造方法及び窒化ガリウム結晶基板の提供を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の他の実施例を示す断面図である。

【図3】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の他の実施例を示す断面図である。

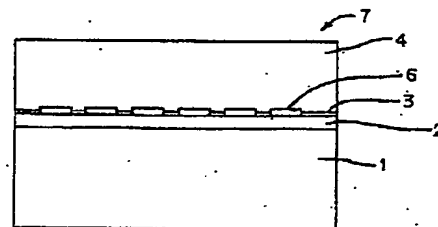
【図4】本発明の窒化ガリウム結晶基板の製造方法を適用した窒化ガリウムエピタキシャル積層基板の他の実施例を示す断面図である。

【図5】本発明の窒化ガリウム結晶基板を用いた発光素子の一実施例を示す断面図である。

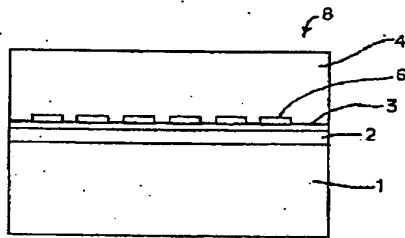
【符号の説明】

- 1 単結晶サファイアC面基板（出発基板）
- 2 C軸配向性金属膜
- 3 窒化アルミニウム膜
- 4 窒化ガリウム膜、窒化ガリウム単結晶の自立基板（出発基板）
- 5、7、8、9 積層基板
- 6、31 SiO<sub>2</sub> マスク（マスク）
- 32 SiO<sub>2</sub> マスクの窓（開口部）
- 33 窒化ガリウム膜
- 34 金膜
- 35 窒化ガリウム膜、窒化ガリウム単結晶の自立基板

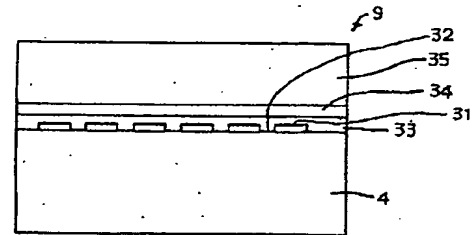
【図2】



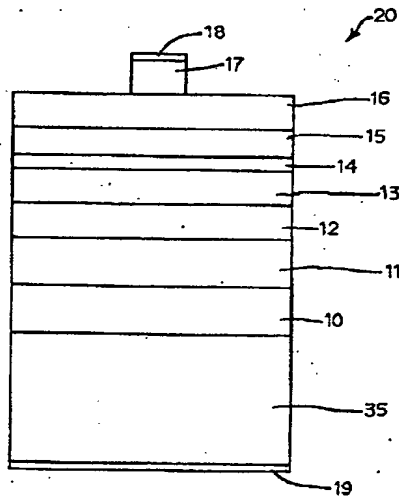
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 黒田 尚孝

茨城県つくば市御幸が丘34番地 日本電気  
株式会社光無線デバイス研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 BE15 DB05 ED06  
EE07 EF02 FJ03 TB03 TC12  
TC17 TK11  
5F041 AA40 CA34 CA40 CA65 CA74  
CA77  
5F045 AA04 AB14 AB32 AC08 AC12  
AD10 AD14 AE29 AF03 AF09  
AF10 AF13 AF20 BB12 EB15  
GB11 GH08 HA14  
5F073 AA45 AA74 CA07 CB02 DA05  
DA23 DA35

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284600

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/38

H01L 21/205

H01L 33/00

H01S 5/323

(21)Application number : 2001-088294

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD  
NEC CORP

(22)Date of filing : 26.03.2001

(72)Inventor : SHIBATA MASATOMO  
KURODA NAOTAKA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING GALLIUM NITRIDE CRYSTAL SUBSTRATE AND THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an easy-to-use method for manufacturing a gallium nitride crystal substrate with a low defective density and a low contamination degree of impurities, and provide the substrate.

SOLUTION: A starting substrate 1 comprises either of a single-crystal sapphire substrate, a substrate formed by growing a single-crystal gallium nitride film on a sapphire substrate, or a single-crystal semiconductor substrate. A laminated substrate 5 is formed by depositing a metal film 2 on the substrate 1 and depositing a gallium nitride film 4 on the metal film 2. Thus, the peeling of the gallium nitride film 4 from the starting substrate 1 becomes easy.

